

RECHERCHE ET DOSAGE
DES
NITRITES DANS LES EAUX

THÈSE
PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 2 Décembre 1902

PAR

J. DESFOURNIAUX

Pharmacien de 1^{re} classe

Ex-préparateur à la Faculté de Médecine de Lyon

Né au Vernet (Allier), le 25 avril 1872



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

1902

RECHERCHE ET DOSAGE
DES
NITRITES DANS LES EAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 2 Décembre 1902

PAR

J. DESFOURNIAUX

Pharmacien de 1^{re} classe

Ex-préparateur à la Faculté de Médecine de Lyon

Né au Vernet (Allier). le 25 avril 1872



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

1902

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN.
LACASSAGNE	ASSESEUR.
CROLAS	QUESTEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU.

Professeurs

	MM.
Cliniques médicales	{ LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET.
Cliniques chirurgicales	{ JABOULAY. FOCHIER. GAYET
Clinique obstétricale et Accouchements	GAILLETON.
Clinique ophtalmologique	PIERRET.
Cliniques des maladies cutanées et syphilitiques	WEILL.
Clinique des maladies mentales	MONOYER.
Clinique des maladies des enfants	HUGOUNENQ.
Physique médicale	CAZENEVE.
Chimie médicale et pharmaceutique	FLORENCE.
Chimie organique et Toxicologie	LORTET.
Matière médicale et Botanique	TESTUT.
Parasitologie	RENAUT.
Anatomie	MORAT.
Anatomie générale et Histologie	TEISSIER.
Physiologie	AUGAGNEUR.
Pathologie interne	MAYET.
Pathologie externe	TRIPIER.
Pathologie et Thérapeutique générales	POLLOSSON (Maurice).
Anatomie pathologique	ARLOING
Médecine opératoire	LA LASSAGNE.
Médecine expérimentale et comparée	COURMONT (J.).
Médecine légale	SOULIER.
Hygiène	CROLAS.
Thérapeutique	
Pharmacologie	

Chargés de cours complémentaires

Clinique des maladies des femmes	MM. POLLOSSON (A.), agrégé.
Maladies des voies urinaires	CHANDELUX, —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS, —
Propédeutique médicale	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale	ROLLET, —
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN, —
Anatomie pathologique	DEVIL, —
Physiologie	DOYON, —
Accouchements	FABRE, —
Botanique	BEAUVISAGE, —

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
ROUX	SIRAUD	BÉRARD	VILLARD
COLLET	DURAND	SAMBUÇ	TIXIER
BOYER	PIC	BORDIER	FABRE
BARRAL	PAVIOT	COURMONT (P.)	REGAUD
MOREAU	NOVÉ-JOSSERAND	CHATIN	CAUSSE, ch...
VALLAS			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. CROLAS, président; HUGOUNENQ, assesseur;
MM. MOREAU agrégé et CAUSSE, chargé de cours

*La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les
Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs
auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.*

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MON ÉPOUSE ET A MA FILLE

A MES PARENTS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
Monsieur le Professeur CROLAS

A Monsieur CAUSSE
Chargé de cours à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon

Avant d'aborder l'exposé de ce sujet, il est un devoir bien doux pour moi d'adresser à mes parents mes remerciements les plus sincères pour la bienveillance et le dévouement qu'ils ont toujours montré à mon égard.

Que mon épouse et ma fille croient à mes meilleurs sentiments d'affection et de tendresse.

Je n'oublierai pas non plus d'adresser à mes maîtres mes plus vifs remerciements pour leur enseignement précieux, qui m'a permis de mener à bien mes études et pour l'amabilité qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je ne sais comment exprimer à mon Président de thèse, M. le Professeur Crolas, toute la reconnaissance que je lui dois pour les leçons autorisées et les bons conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant les années passées dans son laboratoire à titre de Préparateur. C'est avec une joie bien vive que je tiens à faire part à cet excellent maître de toute ma gratitude.

Que Monsieur le Professeur Hugounenq et Monsieur le professeur agrégé Barral qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être membres du jury reçoivent mes meilleurs sentiments de reconnaissance.

J'ai à remercier tout spécialement Monsieur Causse, chargé de cours à la faculté de médecine. C'est grâce à son amabilité et à sa haute direction que j'ai pu mener à bien mes recherches. Qu'il reçoive ici avec mes meilleurs remerciements, mes sentiments de profonde reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

Origine des Nitrites dans les Eaux

La matière organique en solution dans l'eau a des origines diverses ; elle peut être apportée par l'eau d'égout ou des infiltrations de toute nature.

Elle est représentée par des matières albuminoïdes déjà transformées et solubilisées. Dans l'eau, elles subissent d'abord l'action hydrolysante des enzymes ou diastases dont l'action est essentiellement hydrolysante. L'azote se détache de la molécule à l'état d'ammoniaque et dès lors, suivant le milieu, les conditions d'aération, la proportion de matières organiques, plusieurs phénomènes interviennent.

Lorsque le milieu est entièrement anaréobi, envahi par les bactéries de la putréfaction, l'ammoniaque reste dans son état primitif ; c'est le cas des eaux d'égout, qui ne contiennent que de l'ammoniaque libre et sont dépourvues de composés oxygénés de l'azote.

Mais lorsque l'eau souillée vient au contact de l'air, aussitôt commencent les réactions oxydantes. L'ammoniaque absorbée par les microorganismes est rejetée sous forme d'acide nitrique et d'acide nitreux. Toutefois cette transformation nécessite un terrain favorable ; il doit avant tout

être alcalin ou calcaire, afin de neutraliser continuellement les acides formés et de permettre aux microorganismes leurs transformations.

C'est probablement pour cette raison que même dans les puits profonds, creusés dans le calcaire et alimentés par des eaux de surface ou incomplètement filtrées, on trouve peu ou point d'ammoniaque libre, également peu de nitrites, et au contraire des quantités considérables de nitrates. Ici la nature du terrain intervient pour favoriser l'oxydation de l'ammoniaque.

Donc si les conditions d'aération sont propices, si la nature du terrain convient aux microorganismes nitrifiants, on ne doit rencontrer que des nitrates sans trace de nitrites.

Ces conditions sont réalisées dans la grande majorité des cas, du moins pour les fleuves et les rivières : en effet les diverses couches d'eau se trouvent, par suite du courant et des obstacles, continuellement ramenées à la surface, tandis que pour les puits, ou semblable mouvement n'existe pas, la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique peut être incomplète et laisser subsister un peu de nitrites. Cependant, hâtons-nous de le dire, comme nous le montrerons, que les relations entre la contamination et la présence des nitrites est admise par les uns et rejetée par les autres.

C'est dans l'intention de mettre le lecteur au courant de ces diverses opinions, que nous mentionnons dans les pages suivantes les conclusions ou les recherches des divers auteurs sur ce sujet.

Nous lisons dans le guide pour l'analyse de l'eau du professeur Reichardt d'Iéna : l'acide nitrique dans les eaux (et sous le nom d'acide nitrique il comprend comme nous le verrons plus loin, les acides nitreux et nitrique) quand il se

présente en quantité notable, doit certainement son origine à des substances organiques azotées, et peut être considéré comme le produit invariable d'une oxydation lente. Toutefois sa quantité n'est nullement en rapport avec celle des matières organiques qui peuvent avoir été introduites dans l'eau en plus ou moins grande quantité par une cause accidentelle toute récente.

Pour le moment, dit-il, je ne cherche pas à établir une distinction entre l'acide nitreux et l'acide nitrique, parce qu'il n'y a aucune observation, aucune preuve, qui paraisse nécessiter cette distinction et que pour l'appréciation de l'eau il ne faut pas trop compliquer les opérations, d'autant plus qu'il y a des objections sérieuses à faire aux procédés de détermination de l'acide nitreux, qui dans notre manière d'opérer entre en compte avec l'acide nitrique.

Les médecins, pas plus que les chimistes, ne peuvent expliquer d'une manière satisfaisante l'influence préjudiciable de certaines eaux dans la propagation des maladies épidémiques.

Nous ne pouvons donc pour le moment avoir d'autre but que d'indiquer ce qu'il y a d'anormal dans la composition des sources en la comparant à celle des sources pures de la même contrée.

Pour les matières organiques et les produits de décomposition de ces matières, l'acide nitrique donnera toujours le meilleur indice, et il ajoute : à mon avis la détermination de l'acide nitrique pour apprécier si une eau est pure et propre à être employée comme eau potable, est d'une importance décisive.

Sutton (Manuel anal. chim.) considère les azotates et les azotites dans les eaux comme des produits d'oxydation des

matières organiques azotées et presque toujours des matières animales. Dans les eaux de la surface du sol, la proportion varie de 0 à 0,05 partie, rarement au delà, mais le plus grand nombre des échantillons n'en renferme pas, ou n'en contient que des traces (I à V), en moyenne à peu près 0,009 partie. Dans les eaux provenant de terres cultivées, la quantité est beaucoup plus grande, elle varie de 0, cas rare, à 1 partie ; la moyenne est d'environ 0, 25 partie. La proportion dans les puits peu profonds est encore plus grande, elle varie de 0, cas fort rare, à 25 parties. Il est à peu près inutile de fixer une moyenne, mais les quantités 2 à 5 parties sont les plus fréquemment observées.

Dans les eaux de puits profonds, la proportion varie de 0 à 3 parties, parfois davantage ; en moyenne, 0,5 partie.

Les eaux de sources se comportent comme celles des puits profonds, mais la moyenne est un peu plus basse. Les azotites des sources profondes ou des puits profonds proviennent sans doute de la désoxydation des azotates par l'oxyde ferreux, ou par diverses matières organiques inoffensives ; mais quand elles existent dans les puits peu profonds ou dans les eaux de rivière, elles exercent une action plus manifeste.

Leur présence dans ce cas est plus probablement le résultat de la contamination par des eaux d'égouts, aussi ces eaux doivent-elles être suspectes.

Lorsque les matières organiques d'un eau sont oxydées, elles sont finalement réduites à l'état de substances inorganiques. Leur carbone passe à l'état d'acide carbonique, leur hydrogène forme de l'eau, leur azote donne de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et de l'acide azotique. Ces deux derniers bien entendu ne restent pas à l'état d'acides, car

ils se combinent avec les bases qui sont toujours présentes dans les eaux et donnent azotites et azotates. Le carbone et l'hydrogène échappent ainsi au chimiste ; mais les composés de l'azote comme cela a été démontré peuvent être exactement dosés et nous donnent un moyen d'apprécier la quantité de matières organiques que l'eau renfermait primitivement et qui a déjà subi la décomposition. La somme des quantités d'azote trouvée sous ces trois formes constitue un terme net et de haute valeur dans l'analyse, l'azote organique se rapportant à l'état présent et l'azote inorganique total se rapportant à l'état passé de l'eau. L'ammoniaque, les azotites, les azotates, sont sans action nuisible ; la quantité totale d'azote inorganique ne peut indiquer la réelle malfaisance comme l'azote organique, mais la malfaisance potentielle. Aussi il est bien certain que le caractère inoffensif d'une eau qui renferme beaucoup d'azote sous ces trois formes dépend entièrement de la permanence des conditions de température, d'aération, de filtration à travers le sol, etc., qui ont transformé la matière organique originale ; si ces conditions font défaut pendant un certain temps, la contamination passée peut devenir présente, l'azote apparaît sous la forme organique et l'eau se chargera probablement de matières putrescibles et contagieuses.

Cependant il arrive quelquefois que par défaut d'oxygène atmosphérique les matières organiques de l'eau sont oxydées aux dépens des azotates qu'elle contient, et, parfois, si les quantités sont dans des proportions convenables, elles se détruisent mutuellement, ne laissant aucune trace de contamination.

Cette réduction des azotates s'effectue souvent dans l'eau des puits profonds, par exemple dans l'eau des puits creusés

dans la craie au dessous de l'argile de Londres, où les azotates sont très souvent complètement détruits.

Dans les égouts, la putréfaction s'établit rapidement et les azotates sont rapidement détruits, et ceci d'une façon si complète, qu'il est inutile d'en tenter le dosage à l'exception des eaux d'égout, très faibles, et dans quelques cas anormaux.

Sur un grand nombre d'échantillons on n'en a trouvé qu'un petit nombre renfermant des azotates et en très faible quantité seulement.

Abelous et Gérard (chimie minérale Sambuc) nous disent que sous l'influence de certains microorganismes, les nitrates paraissent être réduits à l'état de nitrites et il en serait de même sous l'influence de ferments solubles existant dans les organes des animaux supérieurs, surtout dans le foie et les reins. D'autre part, l'ammoniaque du sol peut être convertie en nitrites par l'action oxydante des organismes de la nitrification, les nitrosococci et les nitrosomonas de Winogradsky. D'après Frankland, lorsqu'une eau d'égout est mélangée à une eau contenant seulement des nitrates, la plus grande partie des nitrates sont réduits à l'état de nitrites. Et il ajoute : lorsque les nitrites apparaissent dans les eaux de puits où dans les rivières, il est fort probable que ces eaux ont été contaminées par des eaux impures. Wanklin oppose les considérations suivantes : les nitrates et les nitrites sont considérés bien à tort comme donnant le degré de pureté de l'eau.

Finalement dans un rapport inséré dans le recueil de la santé publique nationale 1882 (National Board of health) Mallet conclut :

« D'après mes recherches personnelles, je suis porté à

attacher une grande importance à la détermination des nitrates et des nitrites dans les eaux destinées à la boisson. Ces conclusions du professeur Mallet sont en accord avec les recherches de Mason ; il s'est basé sur des essais qu'il a lui-même exécutés avec soin.

Il s'est appuyé sur des recherches qui ont porté particulièrement sur la production des nitrites aux dépens de l'azote des matières organiques et leur transformation subséquente en nitrates par voie d'oxydation.

En conséquence la présence des nitrites est considérée comme le résultat de la réduction des nitrates préexistant dans l'eau par des matières organiques, ou comme provenant de l'oxydation de l'azote organique. Par suite, Mason considère comme nécessaire de déterminer leur quantité pour se faire une idée de la cause initiale probable de la contamination.

H. Erdmann (D. Ch. G., 1. 33. p. 210 ; 22. 1. 1900) se préoccupe de rechercher et doser des traces d'acide azoteux dans les eaux potables, regardant la présence de ces corps comme liée en général à celle de microorganismes pathogènes.

L. Spiegel (D. Ch. G., 1. 33. p. 639 ; 12. 3. 1900) critique la note de M. Erdmann. Il prétend que la présence des nitrites dans l'eau n'a nullement la signification que leur attribue celui-ci et il ajoute que la réaction des nitrites de M. Erdmann dont nous parlerons, n'est pas la plus sensible. L'auteur emploie de préférence pour la recherche des nitrites un procédé au gaiacol ou à la créosote que nous exposerons plus loin dans la partie réservée aux diverses réactions et dosages des nitrites.

E. Schaer (D. Ch. G., 1. 33. p. 1232 ; 14. 5. 1900) dans

un travail intitulé : Sur la question de savoir quelle importance au point de vue hygiénique il convient d'accorder à la présence des azotites dans les eaux potables, et à propos d'un article de M. L. Spiegel (Ibib. p. 639 ; bull. 3^{me} série. 1. 24. p. 449) discute les causes de production d'azotites dans les eaux potables ; apport d'azotates par les pluies et réduction des azotates par des matières organiques, par des diastases ou des microorganismes, ou bien oxydation de l'ammoniaque par d'autres microorganismes. Il conclut avec M. Spiegel que dans l'état actuel de nos connaissances, tant que l'on n'aura pas mieux défini les actions nitrifiantes ou dénitrifiantes d'ordre biologique, on ne devra tirer aucune induction favorable ou défavorable, au cas où la présence des nitrites sera constatée dans une eau.

A la suite de ces affirmations négatives, il convient de citer des recherches qui sont diamétralement opposées.

M. Frankland ayant mélangé de l'eau d'égout avec une eau de source, exemptes l'une et l'autre de nitrites, constata la présence de ces derniers au bout de quelques heures, et, comme résultat final, un mélange de nitrates et de nitrites.

Les recherches de MM. Causse et Belier établissent nettement les relations qui existent entre la présence des nitrites et la pollution des eaux.

Ils ont choisi comme champ d'expérience, l'eau qui sort de l'égout situé entre le pont du Midi et celui du chemin de fer, quai Claude-Bernard. Si l'on puise l'eau dans une des anses du rivage où elle est tranquille, on constate, d'après les auteurs, trois zones différentes et bien distinctes. A la surface, on trouve des nitrates, pas d'ammoniaque libre et de nitrites. A cinq centimètres de profondeur, l'eau tient en solution des nitrites, des traces d'ammoniaque libre et pas de nitrates.

Au dessous, l'eau a à peu près la même composition que celle de l'égout lui-même.

Ainsi il existe trois zones bien différentes, où se passent des réactions non moins différentes.

A la surface l'oxydation de l'azote organique est intégrale, mais dans la deuxième zone, par suite de l'abondance de la matière organique et du grand nombre de bactéries, le milieu est imparfaitement oxydant ; enfin l'oxydation est nulle dans la troisième zone.

D'autre part C. B. Fox a constaté la présence des nitrites dans les eaux des puits profonds, mais sans pouvoir établir une relation certaine entre la profondeur et la teneur en nitrites.

Il considère les nitrites comme le produit de l'oxydation incomplète de l'azote organique, et dans le cas des eaux de mauvaise qualité, comme la conséquence de la réduction des nitrates par le sulfure de fer.

Toutefois d'accord avec la grande majorité des hydrologistes et jusqu'à plus ample étude approfondie de l'origine des nitrites, nous pensons qu'il ya lieu de considérer leur présence comme un signe non de pollution certaine, mais tout au moins de mauvaise augure, ce qu'il serait regrettable de négliger dans l'analyse de l'eau (Cours hydrologie H. Causse).

En effet, cette donnée, jointe à la détermination de l'azote albuminoïde, à l'oxygène absorbé du permanganate, à l'oxygène en solution et aux autres résultats analytiques, est de nature à faciliter pour l'hydrologiste, des conclusions favorables ou défavorables en faveur de l'eau à analyser.

Réactions et Dosages des Nitrites

Tromsdorff (Zeit. chr. f. analyt. Chem., VIII, 358) emploie comme réactif des nitrites, iodure de zinc, eau amidonnée et solution d'acide sulfurique pur au 1/4. On prépare le réactif qui porte son nom de la façon suivante : on dissout 20 grammes de chlorure de zinc pur et 2 grammes d'iodure de zinc pur dans de l'eau distillée, on ajoute 5 grammes d'amidon émulsionné avec de l'eau distillée bouillante et l'on complète le volume à un litre. Si à une eau contenant des nitrites on ajoute un peu de la solution d'acide sulfurique pur pour mettre l'acide azoteux en liberté et quelques gouttes de réactif de Tromsdorff, on obtient une couleur bleue due à l'iodure d'amidon formé.

C'est précisément sur cette coloration bleue qu'est basée la méthode colorimétrique de dosage des nitrites, par comparaison avec une solution type de nitrite alcalin. Le mode opératoire est le suivant :

On prend 100 c.c. de l'eau à essayer, on ajoute 3 c.c. du réactif indiqué et 1 c.c. de la solution étendue d'acide sulfurique. D'autre part on prend plusieurs tubes dans lesquels on met la même quantité d'eau exempte de nitrites et la même dose de réactifs. Dans chacun de ces tubes on a mis des quantités différentes et connues d'une solution titrée de nitrite alcalin. Par comparaison, on arrive à trouver un de ces tubes présentant la même nuance de coloration que celui de l'eau à essayer et par suite connaissant le titre de la solution de nitrite ajoutée on en déduit celui de l'eau à examiner.

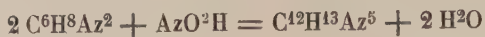
Ledds a constaté que ce procédé ne peut être employé d'une façon sûre que jusqu'à la dose de 4 milligr. de Az^2O^3 par 100 c.c. comme limite supérieure. Si l'eau en contient davantage on la dilue. La limite inférieure est probablement 0 gr. 002 par 100 c.c. En outre il prétend que les matières organiques colorées et divers composés inorganiques ont une grande influence sur la sensibilité de l'essai et que l'on ne peut compter sur la réaction qu'en chassant l'oxygène atmosphérique de l'eau et des réactifs par un courant d'acide carbonique pur.

Frésenius emploie pour déceler la présence des nitrites dans les eaux, l'iodure de potassium et l'eau amidonnée après avoir acidulé la liqueur par une solution d'acide sulfurique étendue. Tout autre est son mode de dosage qu'il pratique ainsi :

On mesure 250 c.c. de l'eau à essayer, et après les avoir acidulés par l'acide acétique, on les distille dans une cornue jusqu'à obtention de 100 c.c. de distillatum ; on complète le volume à 250 c.c. après l'avoir acidifié par de l'acide sulfurique pur et l'on titre avec une solution très faible de permanganate de potasse. La solution de permanganate employée est telle que 35 c.c. représentent 0 gr. 02 de fer ou 0,0068 d'acide azoteux.

M. P. Griess (Deutsche chemische Gessellschaft, t. XI, p. 624) qui huit ans avant (t. XIV, p. 376) avait indiqué l'acide diamido benzoïque (1.3.5) comme réactif très sensible de l'acide azoteux, et permettant de le doser dans les eaux, nous donne un second réactif la métaphénylène diamine auquel il reconnaît une sensibilité deux fois supérieure au précédent. Il attribue la coloration jaune qui se manifeste lorsqu'on ajoute ce réactif dans une eau contenant des ni-

trites comme due à la formation de triamidoazobenzol ou brun de phénylène.



D'après lui, ce réactif peut accuser jusqu'à 1 partie d'acide azoteux dans 10.000.000 parties d'eau, soit 1/10 de milligramme dans un litre.

Si la solution de phénylène diamine n'est pas incolore, on la décolore par le noir animal. Cette solution se conserve ainsi longtemps sans altération. Les phénylène diamine ortho et para ne sont pas colorés par l'acide azoteux. On pourrait remplacer la métaphénylène diamine par la cresylène diamine (1.3.) fusible à 90°.

MM. E. Preusse et F. Tiemann (Deutsche chemische Gessellschaft, t. XI, p. 624) ont expérimenté le procédé ci-dessus et l'ont comparé aux autres méthodes employées pour le même usage et auxquelles on a fait différentes objections. Ils ont démontré que la métaphénylène diamine permet de reconnaître 0 milligr. 003 d' Az^2O^3 dans 100 c.c. d'eau incolore. Lorsque la proportion d'acide azoteux dépasse dix fois cette quantité, il faut comme l'a aussi indiqué M. Griess, étendre le liquide avec de l'eau exempte d'acide nitreux.

Les solutions nécessaires pour le dosage des nitrites par ce procédé sont les suivantes :

1 Solution de métaphénylène diamine.

On dissout 5 grammes de métaphénylène diamine dans un litre d'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, qui lui donne plus de stabilité.

2° Solution d'acide sulfurique pur dans deux fois son volume d'eau.

3° Une solution d'azotite alcalin renfermant 1/100 mill. Az^2O^3 par c.c.

Le procédé de dosage se résume comme celui de Tromsdorff à un procédé colorimétrique en agissant par comparaison avec une solution titrée d'azotite alcalin.

La comparaison de ce procédé avec celui qu'ont fait connaître MM. Kiebel et Tiemann et qui repose sur l'emploi de l'iodure de zinc et de l'eau amidonnée, a montré que la sensibilité est sensiblement la même. Avec ce dernier procédé, une coloration jaunâtre de l'eau à essayer est sans influence sur l'observation colorimétrique, mais par contre la solution d'iodure de zinc et d'amidon est moins stable que la phénylène diamine et contracte après quelque temps une coloration bleuâtre qui ne permet plus son emploi. De plus ce réactif est bleui par les sels ferriques ; il faut donc que l'eau à essayer soit exempte de fer. Le chlorure ferreux colore bien en jaune la solution aqueuse de phénylène diamine, mais la coloration ne se produit pas en présence de l'acide sulfurique libre.

Kaemmerrer objecte au procédé à l'iodure de zinc la présence de l'acide azotique qui serait réduit en acide azoteux par les matières organiques une fois mis en liberté dans l'eau à essayer.

Les auteurs ont trouvé que cette objection n'était pas fondée.

Pour écarter les causes d'erreur pouvant résulter de la mise en liberté de l'acide azotique des nitrates par l'acide sulfurique, Kaemmerrer a proposé de le remplacer par l'acide acétique dans le procédé à l'iodure de zinc. Mais la sensibilité de la réaction en est diminuée. Dans le procédé à la phénylène-diamine, ce même acide acétique en augmente au contraire de beaucoup la sensibilité.

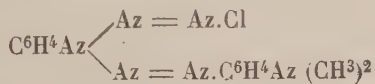
Néanmoins les auteurs ne l'ont pas substitué à l'acide sulfurique, car il n'empêche pas comme ce dernier la coloration de la phénylène-diamine par les sels ferriques. Si les matières organiques ne colorent pas l'eau, elles n'altèrent pas la réaction de la phénylène-diamine. Si l'eau est colorée, les auteurs conseillent de la décolorer par l'alun et le carbonate de soude. Si malgré cela l'opération ne réussit pas, il faut avoir recours à la méthode à l'iodure de zinc et amidon. Les auteurs ont bien cherché à soumettre l'eau à la distillation comme le faisait Frésenius, après l'avoir additionnée d'acide acétique et à doser l'acide nitreux dans le liquide distillé, mais ils ont reconnu qu'une certaine quantité d'acide azoteux était décomposée par les matières organiques à l'ébullition.

Robert Warington (*Journal of the chemical society*, t. 39, p. 229), a constaté que de l'eau évaporée dans un récipient à large surface donnait la réaction de l'acide azoteux, et qu'au contraire, évaporée dans une atmosphère limitée d'air elle ne donnait pas la réaction. Il employait comme réactif celui de Griess, acide sulfanilique, sulfate de naphtylamine et acide sulfurique dilué. Il prétend que dans l'eau que l'on évapore dans un récipient à grande surface l'acide azoteux de l'atmosphère se dissout dans l'eau et d'une façon plus notable encore si l'air est chargé d'acide azoteux par la combustion du brûleur à gaz. Il a observé que l'eau exposée à l'air d'un laboratoire pendant un jour, contient toujours de l'acide azoteux, et il en est de même de l'eau exposée pendant six jours à l'air de la campagne.

A. Jorissen (*Zeitschrift für analytische chemie*, t. XXI, p. 210), utilise l'observation de Max Vogel qui avait remarqué qu'une solution de fuchsine traitée par l'acide azoteux se

colore successivement en violet, bleu, vert foncé, vert jaune et jaune. L'auteur emploie une solution de 0 gr. 01 de fuchsine dans 100 c.c. d'acide acétique cristallisable, et il ajoute à 2 c.c. de ce réactif quelques gouttes du liquide contenant l'acide azoteux. On ajoute seulement quelques gouttes du liquide de façon à avoir l'acide acétique toujours concentré, condition nécessaire pour avoir une belle réaction. Si la solution qui contient l'acide azoteux est trop étendue, on la concentre par évaporation après l'avoir additionnée de quelques gouttes d'un alcali. Les nitrates ne donnent pas cette réaction ; les acides minéraux font bien virer la teinte de la fuchsine en jaune, mais si l'on ajoute de l'eau, la couleur primitive reparaît.

M. Raph. Meldola (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XVII, p. 256), emploie la p. amido-benzolazo-diméthylaniline $AzH^2C^6H^4Az = Az.C^6H^4Az (CH^3)^2$ comme réactif de l'acide azoteux. Il se base sur la conversion de ce corps par l'acide azoteux en dérivé tétrazoïque dont le chlorure :

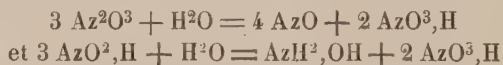


possède la propriété de se colorer en blanc lorsqu'on expose sa solution étendue au contact de l'air. Cette réaction peut servir à la recherche de l'acide azoteux. Pour utiliser cette base, la p. amido-benzolazo-diméthylaniline à la recherche de l'acide azoteux, on en fait une solution de 0 gr. 5 par litre dans l'acide chlorhydrique étendu. Si on verse cette solution qui est rouge dans la solution d'un nitrite, avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on observe une coloration bleue par l'addition d'ammoniaque. D'après

Meldola, on reconnaîtrait par ce réactif 1 partie de nitrite de sodium dans 6.400 parties d'eau.

C. Wurster (*D. ch. G.*, t. XIX, p. 3206), en recherchant dans l'organisme, la salive par exemple, si la présence de l'oxygène actif peut être à l'état d'acide azoteux, tout au moins en partie, a remarqué que l'eau oxygénée et l'acide azoteux peuvent être regardés comme incompatibles. Le système se résoudrait en eau et acide azotique. L'auteur se servait pour ses recherches des réactifs de Griess (métaphénylène-diamine ou acide sulfanilique et naphtylamine.

E. Drechsel (*D. ch. G.*, t. XX, p. 1456), s'est rendu compte qu'en faisant réagir du nitrite de sodium sur de la liqueur de Felhing on obtenait aucune réaction ; mais qu'après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, nitrique ou phosphorique, il se produisait un précipité d'oxyde cuivreux. L'auteur pense que sous l'influence de l'acide libre, l'acide azoteux s'est dédoublé de la manière suivante :



En fait, le bioxyde d'azote réduit sensiblement la liqueur cupro-potassique à l'ébullition.

M. L. Ilosvay de N. Ilosva (*B. D. Chem. Ges.*, t. XII, p. 426) considère l'acide sulfanilique et la naphtylamine saturés soit d'acide sulfurique étendu, comme le proposa d'abord Griess, soit d'acide chlorhydrique, comme le proposèrent plus tard M. Percy Smith (*Chem. Centralbl.*, 1887, p. 1267), et M. Neumann (*Potfür-à-Term. tud. Korlonyhor*, VI Potfüret, p. 69), comme des réactifs très sensibles de l'acide azoteux. Si la quantité d'acide azoteux est très faible 1 : 100 millions, la réaction même dans une solution chaude ne se produira qu'au bout de quinze à vingt minutes.

Pour accélérer la réaction, Ilosvay de N. Ilosva emploie comme dissolvant, l'acide acétique. Il dissout 0 gr. 5 d'acide sulfanilique et 0 gr. 05 de naphtylamine dans 150 c.c. d'acide acétique étendu. Avec le réactif préparé de cette façon et pour une petite quantité d'acide azoteux 1 : 100 millions, l'auteur a pu effectuer la réaction même au traitement froid en cinq ou six minutes.

J. Ehresh (*Chem. News*, t. LXII, p. 203), effectue le dosage des nitrites dans l'eau au moyen de l'iodure de potassium et de l'amidon en s'appuyant sur les résultats suivants qui résultent de ses expériences :

1° Avec les mêmes proportions d'acide nitreux, d'amidon et d'iodure de potassium, la rapidité de formation de la teinte bleue, et l'intensité de celle-ci, varient avec le degré d'oxygénation de l'eau.

2° L'intensité de la teinte s'accroît pendant un certain temps.

3° La température influe sur la réaction. Ainsi à 18° la coloration ne se développe pas aussi rapidement qu'à 15°.

4° Toutes choses égales, la coloration varie avec la nature et la quantité des acides employés.

5°, 6° et 7° Elle varie aussi avec la proportion d'iodure d'amidon et de nitrite.

Les réactifs nécessaires au dosage sont les suivants :

1° *Solution d'amidon et d'iodure de potassium.*

Amidon 0 gr. 20, potasse caustique 1 gr., iodure de potassium 2 gr., eau 200 c.c.

2° *Solution d'acide sulfurique.*

Acide sulfurique pur 1 volume, eau 3 volumes.

3° *Solution de nitrite.*

Nitrite de sodium pur 0 gr. 493, eau 1 litre (1 c.c. de cette liqueur correspond donc à 0 mgr. 1 d'azote).

On opère le dosage de la façon suivante :

On prend 50 c.c. de l'eau à analyser que l'on a préalablement agitée dans un flacon, de façon à la saturer d'air, puis on la met dans un cylindre de Nessler ; on ajoute 1 c.c. solution amidon et iodure, 1 c.c. acide dilué et on agite.

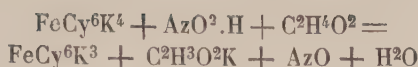
La température étant de 15°, si la couleur bleue se développe instantanément, l'eau contient plus de 0,0001 pour 1.000. Si la couleur ne se produit qu'après dix secondes, il y a moins que cette quantité.

Si la couleur bleue apparaît immédiatement, il faut diluer l'eau à essayer avec de l'eau exempte de nitrite et bien aérée, de manière que la couleur n'arrive à se développer qu'au bout de quelques secondes.

On fait les essais colorimétriques comparatifs, en diluant 1 c.c. de la solution de nitrite dans 200 c.c. d'eau de façon à obtenir une solution qui contienne 0.00001 d'azote nitreux pour 1.000.

Ch.-M. Deventer (*D. ch. Gr.*, t. XXVI, p. 589), a repris l'étude d'une réaction observée pour la première fois par Schaffer en 1854 (*Lieb. ann. ch.*, t. LXXX, p. 357). Ce dernier avait constaté que si l'on ajoute à une solution très étendue d'azotite de potassium quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium, puis un peu d'acide acétique, la liqueur se colore fortement en jaune.

La question en était là, lorsque Deventer l'a reprise. D'après lui, si l'opération se fait à froid, le ferrocyanure de potassium est transformé en ferricyanure, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde azotique ; il ne se fait pas de nitroprussiate. On a rigoureusement la réaction suivante :



La réaction de Schaffer peut s'appliquer avec avantage à la recherche soit qualitative, soit quantitative, de l'acide azoteux.

En ce qui concerne la recherche qualitative, la coloration jaune est un caractère très sensible ; on peut, si l'on opère avec soin, obtenir encore le dégagement d'oxyde azotique, pourvu que les liqueurs ne soient pas trop étendues. Ainsi il est encore perceptible pendant quelques instants dans une solution occupant 20 c.c. et ne renfermant que 4 milligr. d'azotite de potassium.

Le dosage des azotites par la réaction de Schaffer se réduit à mesurer le volume de l'oxyde azotique qui se dégage. On opère dans une cloche graduée terminée par un entonnoir à robinet. Au début de l'expérience, l'appareil est plein d'une solution de ferrocyanure à 14 % environ et placé sur une petite cuve remplie du même liquide. Par l'entonnoir, on fait arriver successivement dans la cuve, un volume convenablement choisi de la solution d'azotite à essayer, un peu d'eau pour laver, de l'acide acétique, puis un peu de solution de ferrocyanure qui sert à mélanger les couches de substances réagissantes. Le gaz se dégage alors dans l'éprouvette ; lorsque le dégagement se ralentit, on agite l'appareil doucement, puis à l'aide de l'entonnoir on remplace progressivement la solution saline qui est au contact du gaz par de l'eau pure. On a alors le volume occupé par ce gaz après lui avoir fait subir les corrections habituelles de température, pression, etc., et en tenant compte du coefficient de solubilité de l'oxyde azotique dans l'eau pure..

Ch. M. Deventer *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 932) discutent

l'application au dosage de l'acide azoteux du procédé au ferrocyanure de potassium. Le résumé de leur étude est le suivant : La réaction de Schaffer n'est pas inférieure en sensibilité à celle qu'on obtient avec l'iodure de potassium et l'amidon, et même la première est moins affectée par la présence de l'eau oxygénée et par celle de l'oxygène atmosphérique ou dissous. Lorsqu'on traite de grandes masses d'eau, il convient cependant d'opérer autant que possible à l'abri de l'air et de faire des expériences de contrôle avec de l'eau pure.

Enfin il y a lieu de croire que les matières organiques ont moins d'influence sur la réaction de Schaffer que sur celle de l'iode avec l'amidon.

Nous trouvons dans Villiers (analyse quantitative), comme réactif des nitrites une solution de phénol dans l'acide acétique. La formule de ce réactif est la suivante :

On dissout 3 grammes de phénol pur dans 37 grammes d'acide acétique cristallisable.

Si on évapore au bain-marie une solution de nitrite alcalin et que l'on ajoute au résidu quelques gouttes de réactif acéto-phénique, puis quelques gouttes d'ammoniaque pure, on obtient une coloration jaune due à la formation de picrate d'ammoniaque.

L'intensité de la coloration étant proportionnelle à la quantité d'azotite contenue, on a greffé là-dessus une méthode de dosage colorimétrique des nitrites, par comparaison avec une solution type d'azotite alcalin.

D^r E. Riegler (*Zeit. anal. chem.*, t. XXXV, p. 677, décembre 1896) indique une réaction très sensible et très simple de l'acide azoteux, que l'on réalise de la façon suivante. Dans un tube à essai, on place 2 à 3 centigrammes d'acide

naphthionique cristallisé (naphtylamine sulfonique) puis 5 à 6 c.c. du liquide dans lequel on veut rechercher l'acide azoteux et on mélange par agitation ; on ajoute alors 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on agite de nouveau pendant une minute, puis on y fait couler lentement, en inclinant le tube, 20 à 30 gouttes d'ammoniaque. Même avec des traces d'acide azoteux, on verra alors se produire à la limite de séparation, un anneau rose, et si l'on mélange le tout par agitation, on aura une couleur rose et même rouge foncée si la proportion d'acide azoteux est suffisamment élevée.

Le principe de la réaction est basé sur la transformation de l'acide naphthionique en acide diazonaphtaline sulfonique sous l'influence de l'acide azoteux ; ce composé se combinant avec 1 molécule d'acide naphthionique et avec l'ammoniaque donne naissance à un corps de couleur rose.

S. Riegler (*Zeit. anal. ch.*, t. XXXVI, p. 306-307) détermine colorimétriquement de petites quantités d'acide azoteux. A la liqueur de l'acide naphtylsulfureux il ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque concentrée et il compare la coloration rose obtenue à celle d'une solution type contenant 0 gr. 001 (Az^2O^3) dans 100 c.c., 0 gr. 05 d'acide naphtylsulfureux 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et 3 gouttes d'ammoniaque concentrée.

D'après l'auteur, on arrive ainsi à déterminer la présence de 0.00001 Az^2O^3 dans 100 c.c. d'eau.

E. Riegler (*Zeit. anal. ch.*, t. XXXVI, p. 377-378) donne une nouvelle réaction très sensible des nitrites et à l'aide de laquelle il les dose colorimétriquement. Pour cela, on dissout dans 200 c.c. d'eau 2 grammes d'acide naphtylsulfureux et 1 gramme de naphtol. Pour 10 c.c. de liqueur à

analyser on ajoute 10 gouttes de réactif, 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et 20 gouttes d'ammoniaque. On agite fortement, et on obtient ainsi une coloration rouge ou rose, selon la teneur de l'eau en Az^2O^3 . On détermine la teneur en Az^2O^3 de la liqueur à essayer, en la comparant au colorimètre avec une solution type renfermant 0,0001 de Az^2O^3 par 100 c.c.

M. L. Goblet (*Revue internationale des falsifications*), considérant que la recherche des nitrites dans les eaux est une opération excessivement importante et que la plupart des méthodes signalées par leurs auteurs comme étant d'une grande sensibilité, n'avaient pas toujours donné aux chimistes le degré de sensibilité annoncé pour chacune d'elles, a vérifié et comparé deux procédés de recherche des nitrites : celui de Griess au métadiamidobenzol et celui de E. Riegler (solution aqueuse de naphthionate sodique et de B. naphthol). L'auteur emploie pour cette comparaison, des solutions de nitrite de potassium pur contenant réciproquement 0 gr. 1, 0 gr. 001, 0 gr. 0005, 0 gr. 00001, de nitrite de potassium par litre.

Les tableaux comparatifs sont les suivants :

0 gr. 1 nitrite de potassium par litre

VOLUME SUR LEQUEL ON OPERE	CORRESPONDANT A	COLORATION
Griess. . . 100 c. c.	0 gr. 01	Jaune instantanée.
Riegler . . 10 —	0,001	Rouge instantanée.

0,001 nitrite de potassium par litre

Griess. . . 100 c. c.	0 gr. 0001	{ Teinte légèrement jaunâtre observée suivant l'épaisseur du liquide.
Riegler . . 10 —	0,00001	

0,0005 nitrite de potassium par litre

Griess. . .	100 c. c.	0 gr. 00005	Teinte insuffisamment établie.
Riegler . .	10 —	0,000005	} Zone rouge parfaitement nette et le tout est rouge après agitation

0,00001 nitrite de potassium par litre

Griess. . .	100 c. c.	0 gr. 000001	Pas de coloration.
Riegler . .	10 —	0,0000001	} Teinte insuffisante pour caractériser les nitrites.

H. Erdmann (*D. ch. G.*, t. XXXIII, p. 210 ; 22. 1. 1900), emploie pour reconnaître et doser des traces d'acide azoteux dans les eaux potables l'acide 1 amido 8 naphthol 4. 6. disulfonique, qui, en liqueur acide, s'unit aux diazoïques pour former des couleurs monoazoïques très foncées et très caractéristiques d'après l'auteur.

A cet effet, à 50 c.c. de l'eau à essayer, on ajoute 5 c.c. d'une solution chlorhydrique de 2 grammes sulfanilate de sodium cristallisé par litre, puis au bout de dix minutes environ 0 gr. 50 d'un sel alcalin solide de l'acide amidonaphtoldisulfonique.

On obtient ainsi une coloration rouge bordeaux qui acquiert son plein éclat au bout d'une heure. On opère le dosage colorimétriquement par comparaison avec des solutions types.

L. Spiegel (*D. Ch. G.*, t. 33, p. 639 ; 12. 3. 1900) prétend que la réaction de M. Erdmann n'est pas la plus sensible et donne la préférence pour la recherche de l'acide azoteux, au gaïacol ou à la créosote en solutions aqueuses, qui donnent des colorations orangées ; les oxydants autres que AzO^2H ne donnant rien de semblable.

Cette réaction est due à M. Adrian (*J. pharmacie*, 6^e série, t. 5, p. 174) qui l'avait proposée pour la recherche du gaïacol.

CHAPITRE II

Recherche et Dosage des Nitrites par notre procédé

Ainsi que nous venons de le voir, par suite de l'énumération des recherches et méthodes de dosage de nos devanciers sur les nitrites et que nous avons essayées pour la plupart, ces procédés sont très nombreux et presque tous colorimétriques.

Nous ne chercherons pas à discuter la valeur de chacun d'eux, nous ferons seulement remarquer que le choix de l'acide que l'on emploie dans les divers réactifs, pour décomposer les azotites, mettre leur présence en évidence et les doser, est pour nous très important.

En effet un grand nombre d'acides minéraux contiennent bien souvent des vapeurs nitreuses dont il est difficile de les priver complètement et qui peuvent induire le chimiste en erreur dans ses essais.

De plus, ces acides même à l'état complètement pur ne peuvent servir que pour la détermination à froid des nitrites ; car si l'on chauffait avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique par exemple, une solution où il y aurait un mélange d'acide nitrique et nitreux, les deux seraient intéressés dans la réaction.

Aussi n'est-ce pas sans raison que nous nous sommes adressé de préférence à l'acide salicylique que l'on trouve dans le commerce à l'état chimiquement pur et qui entre en

combinaison avec l'acide nitreux ainsi que nous le verrons dans notre équation de dosage.

Nous allons d'abord commencer par décrire notre mode de détermination des nitrites dans l'eau, puis nous passerons à notre méthode de dosage.

Détermination des nitrites dans l'eau. — Nous commençons en premier lieu par déféquer l'eau en question.

A ce sujet nous en mesurons 200 c.c. que nous introduisons dans un vase à précipité, nous ajoutons 1 ou 2 c.c. d'une solution de chlorure de baryum chimiquement pur à 10 p. 100 et trois à quatre gouttes d'une solution de soude caustique pure à 10 % environ. Nous laissons en contact un certain temps pour permettre le dépôt du précipité qui se forme habituellement, puis nous décantons cette eau qui se trouve ainsi débarrassée des matières organiques qu'elle pouvait contenir et d'une grande partie de ses sels minéraux, sans porter atteinte aux nitrites.

Les solutions nécessaires à la recherche des azotites sont les suivantes :

1° *Solution d'iodure de potassium à 10 % ;*

2° *Eau amidonnée ;*

3° *Solution d'acide salicylique.* — On dissout cinq gr. d'acide salicylique dans 80 c.c. d'alcool pur à 90°.

On met dans un tube à essai 10 c.c. environ de l'eau précédemment traitée, on l'additionne de quelques gouttes de la solution d'iodure de potassium, d'un peu d'eau amidonnée, et l'on mêle.

Ceci fait, à l'aide d'une pipette on laisse couler le long des parois du tube, de façon à empêcher le mélange des deux liquides, 5 c.c. de la solution alcoolique d'acide salicylique.

Si l'eau en question contient des nitrites, même à l'état de traces, on ne tarde pas à voir se former à la surface de séparation un anneau bleu violacé s'irradiant dans le bas et dû à l'iodure d'amidon formé.

Toutefois si cette liqueur en contenait des quantités très minimes, il serait bon après l'avoir alcalinisée par une ou deux gouttes de soude de la concentrer au bain-marie avant d'en effectuer la recherche.

A propos des recherches que nous avons effectuées sur plusieurs eaux, nous avons remarqué le fait suivant : certaines eaux qui examinées immédiatement après leur puisage à la source ne nous avaient accusé aucune trace de nitrite par notre réactif et celui de Tromsdorff, conservées un certain temps à notre laboratoire en flacons bien bouchés, nous en donnaient ensuite une réaction immédiate et bien nette.

Les exemples sont les suivants :

1° Echantillon d'eau prélevé dans un puits situé dans la cour de l'ancien château du Bois-d'Oingt (Rhône).

Cette eau examinée à la sortie du puits le 7 août 1902, et n'accusant pas de nitrites, nous en donna une réaction immédiate le 21 août 1902, c'est à dire après un séjour de quinze jours à notre laboratoire.

2° Eau prise à une fontaine d'un écoulement constant (Fontmolaise, hameau du Bois-d'Oingt).

Le 1^{er} août, c'est-à-dire le jour même de la prise d'essai, pas trace de nitrite constatée ; un mois après, le 30 août 1902, très belle réaction de ces derniers.

3° Eau prise à une autre fontaine d'un écoulement constant (Font-Pérou, Bois-d'Oingt).

Cette eau qui au début, 1^{er} août 1902, ne nous avait pas donné la réaction en question ne nous l'accusa pas davantage

le 21 août. Nous avons même conservé cette eau jusqu'au 30 septembre, sans résultat au point de vue du développement des nitrites.

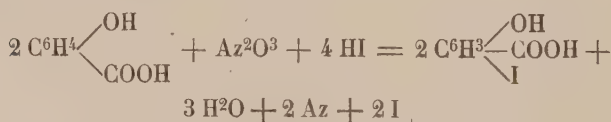
Cette observation que nous avons jugée digne d'intérêt étant exposée, nous allons passer maintenant à notre mode de dosage.

Méthode de dosage des Nitrites dans les eaux

C'est sur l'action de l'acide salicylique sur les azotites que nous nous sommes basés pour établir notre méthode dont le principe est le suivant :

Si à une solution d'azotite, on ajoute de l'iodure de potassium, de l'acide salicylique à dose déterminée et que l'on chauffe, il se forme finalement un composé iodé de l'acide salicylique avec un dégagement d'iode libre proportionnel à la quantité d'acide nitreux mis en présence.

La réaction serait la suivante :



Nous avons tenu à vérifier cette réaction de façon à bien nous rendre compte, si le dégagement gazeux était du à l'azote, ainsi que nous venons de l'avancer, et, en second lieu, s'il se formait bien un composé iodé de l'acide salicylique.

1° Vérification de Az.

A ce sujet, nous avons pris un ballon à tubulure latérale, se rendant à l'aide d'un tube recourbé dans une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 contenue dans une petite éprouvette fermée par un bouchon muni de deux trous, dont

l'un laisse passer le tube précédent qui plonge dans la solution et l'autre un second tube recourbé s'arrêtant au niveau du bouchon et relié avec un appareil de Dupré destiné à recueillir le gaz.

Le bouchon qui ferme le ballon comporte deux trous également ; dans l'un s'engage une ampoule à brome, dans l'autre un tube recourbé descendant jusqu'au fond du matras et mis en communication avec un appareil à production d'acide carbonique, de façon à avoir notre appareil bien purgé d'air.

Supposons cette dernière opération réalisée, et qu'après avoir laissé couler dans le ballon où se trouve en suspension de l'acide salicylique dans l'eau, un peu du liquide de l'ampoule à brome (mélange d'une solution de nitrite de potassium et d'iodure de potassium) nous chauffons. Nous voyons bientôt un gaz incolore venir se dégager dans l'appareil de Dupré après avoir barboté dans l'eau, et que nous recueillons dans une éprouvette.

A l'examen ce gaz présente les caractères suivants : gaz incolore, non inflammable, éteignant les corps en ignition, inabsorbable par la soude et par l'acide pyrogallique, en un mot, les réactions de l'azote.

2° *Vérification de la formation du composé iodé de l'acide salicylique.*

Pour cela nous avons mis dans un ballon 1 gramme d'acide salicylique, 20 centigrammes de nitrite de potassium pur, 2 grammes d'iodure de potassium et 50 à 60 c.c. d'eau. Le matras a été fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc muni d'un trou par lequel nous avons engagé un tube recourbé se rendant dans une solution d'iodure de potassium, puis nous avons chauffé tout doucement pendant

quinze à vingt minutes, c'est à dire jusqu'à ce que toute vapeur d'iode libre ait complètement disparu du ballon. Nous avons alors filtré le contenu du dit ballon sans laisser refroidir, et laissé au repos trois ou quatre heures après addition de deux gouttes d'acide acétique.

Après ce laps de temps, le liquide a été décanté, le précipité formé, jeté sur un filtre préalablement mouillé, lavé soigneusement à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à une douce chaleur. Le produit étant sec, nous en avons pris une partie que nous avons dissout dans l'alcool pur à 90°, nous avons filtré la liqueur et après l'avoir placée dans une petite capsule, nous l'avons évaporée à siccité à l'étuve à une douce température.

Ce résultat obtenu, nous avons calciné le produit de la capsule avec du carbonate de potasse pur. Après refroidissement, nous avons repris par l'eau distillée, filtré, et mis l'iodure de potassium formé en évidence par les deux réactifs ci-après.

1° Avec solution de bichlorure de mercure — précipité rouge de bi-iodure de mercure.

2° Avec azotite de potassium et acide sulfurique — mise en liberté d'iode que nous avons caractérisé en le dissolvant dans le chloroforme.

Maintenant que nous avons vérifié notre équation, nous allons exposer notre manière d'opérer.

Mode opératoire. — Les solutions nécessaires au dosage sont les suivantes :

1° *Solution de chlorure de baryum pur à 10 p. 100.*

2° *Solution de soude caustique pure à 10 p. 100.*

3° *Solution d'iodure de potassium pur à 10 p. 100.*

4° *Solution titrée d'hyposulfite de soude N/10.*

Nous prenons 250 c.c. de l'eau à essayer que nous déféquons au préalable, come nous savons, par le chlorure de baryum et la soude ; nous nous assurons après décantation de la liqueur sur un filtre et lavage du précipité à l'eau distillée, de l'alcalinité de la solution à l'aide d'un papier tournesol ou d'un papier à la phtaléine du phénol, et ceci pour éviter la décomposition de notre acide nitreux par la chaleur, puis nous concentrons au bain-marie jusqu'à réduction à 15 ou 20 c.c.

On introduit alors ces 15 ou 20 c.c. dans un petit ballon auquel on ajoute l'eau distillée ayant servi à rincer la capsule qui les contenait, puis 10 c.c. de la solution d'iodure et 25 centigrammes d'acide salicylique cristallisé. Le matras est fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, muni d'un trou par où passe un tube à dégagement et dans l'épaisseur duquel on a soufflé une petite boule servant à empêcher l'obstruction du tube par les parcelles d'iode condensées.

On chauffe doucement le petit matras et on reçoit les vapeurs d'iode qui s'échappent par le tube à dégagement dans une solution d'iodure de potassium contenue dans un gros tube à essai plongeant dans un grand verre à pied plein d'eau froide.

Lorsque tout l'iode mis en liberté est venu se condenser dans la solution d'iodure qui sert à le dissoudre, et que l'on n'aperçoit plus aucune trace de vapeur violette dans le ballon, on verse alors le contenu du gros tube à essai dans un verre à pied, on rince à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et l'on titre ensuite cet iode à l'aide d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude.

A cet effet, on place cette dernière solution dans une burette de Mohr et on la laisse tomber goutte à goutte dans

le liquide précédent jusqu'à entière décoloration du liquide. Si l'on a des traces d'iode seulement dans le liquide, on ajoute une goutte d'empois d'amidon pour mieux percevoir la disparition de la teinte bleue due à l'iodure d'amidon formé, lorsqu'on laisse arriver la solution N/10 hyposulfite de soude goutte à goutte dans la liqueur.

Soit V le volume d'hyposulfite de soude qu'il nous a fallu employer pour arriver à la décoloration.

D'après notre équation nous voyons que Az^2O^3 correspond à 2.I, et par suite

$$\frac{254 \text{ I}}{1} = \frac{76 \text{ Az}^2\text{O}^3}{x}$$

$$1 \text{ I} = 0,299 \text{ de Az}^2\text{O}^3$$

Notre facteur de transformation sera donc

$$0,0127 \times 0,299.$$

En multipliant ce facteur par le nombre V de c.c. de sol N/10 hyposulfite trouvé nous aurons la teneur de notre eau en Az^2O^3

$$\text{Teneur en Az}^2\text{O}^3 = 0,0127 \times 0,299 \times V$$

Si nous voulons obtenir le résultat en azotite de potassium nous n'aurons qu'à multiplier par le rapport qui existe entre Az^2O^3 et le nitrite de potassium soit 0,447.

La formule suivante nous donnera donc la teneur de notre eau en azotite de potassium

$$V \times 0,0127 \times 0,299 \times 0,447$$

Avant d'appliquer notre méthode au dosage des nitrites dans les eaux nous avons tenu à vérifier son exactitude à l'aide des essais suivants.

Premier essai. — Nous avons pris 250 c.c. d'eau distillée à laquelle nous avons ajouté 5 c.c. d'une solution titrée de

nitrite de potassium pur dont 10 c.c. contiennent 0 gr. 02 nitrite de potassium, et après avoir alcalinisé cette liqueur par quelques gouttes de solution de soude, nous avons évaporé au bain-marie jusqu'à réduction à 15 c.c. Ceci fait nous avons placé ces 15 c.c. dans le matras faisant partie du petit appareil décrit précédemment avec 10 c.c. solution iodure et 25 centigrammes acide salicylique cristallisé. Après avoir chauffé doucement jusqu'à entier déplacement de l'iode mis en liberté, nous avons titré ce dernier, comme nous savons par solution N/10 hyposulfite de soude. Il nous a fallu employer 5 c.c. 8 solution N/10 hyposulfite pour arriver à la décoloration.

En appliquant la formule

$$V \times 0,0127 \times 0,299 \times 0,447$$

$$5,8 \times 0,0127 \times 0,299 \times 0,447 = 0,009802 \text{ nitrite de potassium}$$

Nous retrouvons donc à 8/1000 de milligramme près la quantité d'azotite de potassium que nous avons ajouté.

Deuxième essai. — A 250 c.c. d'eau distillée nous avons ajouté 5 c.c. d'une solution titrée de nitrate de potass chimiquement pur à 2 p. 1.000, et après avoir alcalinisé cette liqueur comme tout à l'heure, par une goutte ou deux de soude, nous avons concentré au bain-marie jusqu'à réduction à 15 c.c. puis opéré comme précédemment. Nous avons constaté que dans ce cas, aucune parcelle d'iode n'avait été mise en liberté.

Troisième essai. — Nous avons opéré avec une eau de source exempte de nitrites, et n'en donnant pas même après un séjour à notre laboratoire (Eau de la Font-Pérou).

A 250 c.c. de cette eau, préalablement défequée comme nous savons, nous avons ajouté 5 c.c. d'une solution titrée de nitrite de potassium dont 10 c.c. = 0,02 nitrite de potas-

sium, nous avons alcalinisé par une goutte ou deux de soude, puis concentré au bain-marie jusqu'à réduction à 15 c.c. La deuxième partie de l'opération a été conduite comme pour le premier essai. Il nous a fallu 5 c.c. 9 solution N/10 hyposulfite de soude pour arriver à décoloration.

D'où $5,9 \times 0,0127 \times 0,299 \times 0,447 = 0,009971$ nitrite de potassium.

Quatrième essai. — Nous nous sommes servis dans cet essai d'une eau de source (Eau de Fontmolaïse) restée à notre laboratoire pendant un mois, du 1^{er} août 1902 au 30, et dont la teneur en nitrite était de 0,0014 par 250 c.c. à ce moment.

Après avoir mesuré 250 c.c. de cette eau préalablement défequée, nous avons opéré comme pour le troisième essai. Il nous a fallu 6 c.c. 6 solution N/10 hyposulfite de soude pour arriver à décoloration.

D'où $6,6 \times 0,0127 \times 0,299 \times 0,447 = 0,01115$ nitrite de potassium.

Cinquième essai. — Nous avons pris 250 c.c. d'eau de source (Font-Pérou) exempte de nitrites et défequée, auxquels nous avons ajouté 5 c.c. d'une solution titrée de nitrate de potasse pur à 2 p. 1.000 et 5 c.c. d'une solution titrée de nitrite de potassium pur dont 10 c.c. contiennent 0 gr. 02 de nitrite. L'opération a été ensuite conduite comme pour le troisième essai. Nous avons employé 5 c.c. 8 solution hyposulfite N/10 pour amener la décoloration.

d'où $5,8 \times 0,0127 \times 0,299 \times 0,447 = 0,009802$ nitrite de potassium.

Tous ces essais qui se trouvent résumés dans le tableau suivant pour plus de clarté, nous montrent la parfaite exactitude de notre méthode.

Numéros des essais	Eaux employées	Quantité de Azo ² K ajoutée	Quantité de Azo ³ K ajoutée	Quantité de Azo ² K trouvée à l'analyse
1 ^{er} essai	250 .c.c. eau distillée	0 gr. 01	néant	0gr.009802
2 ^e essai	250 c.c. eau distillée	néant	0 gr. 01	néant
3 ^e essai	250 c.c. eau de fontaine défequée et exempte de nitrites.	0 gr. 01	néant	0 gr. 00997
4 ^e essai	250 c.c. eau de fontaine ayant séjourné 1 mois à notre laboratoire dé- fequée, et contenant 0,0014 de nitrite de potassium par 250 c.c.	0 gr. 01	néant	0 gr. 01115
5 ^e essai	250 c.c. eau de fontaine défequée et exempte de nitrites.	0 gr. 01	0 gr. 01	0gr.009802

Maintenant que nous avons exposé notre procédé dans tous ses détails, et avons constaté son exactitude par les divers essais que nous venons de décrire, nous allons indiquer quelques recherches et dosages de nitrites effectués sur l'eau d'égout qui se déverse dans le Rhône, un peu en aval du pont du Midi.

Première expérience. — Pendant les mois de juillet et août nous avons puisé de cette eau à diverses reprises, immédiatement à la sortie de l'égout ; et après filtration sur un double filtre et défécation comme nous savons par une solution de chlorure de baryum et quelques gouttes de soude, nous avons constaté par notre réactif et celui de Tromsdorff, l'absence de nitrites.

Le réactif de Nessler nous accusait au contraire de l'ammoniaque libre.

Deuxième expérience. — Nous avons ensuite puisé de l'eau un peu en amont de la sortie du canal, toujours sur la rive gauche du Rhône, dans un endroit où l'eau paraissait tranquille.

Après filtration sur un double filtre et défécation comme précédemment, nous avons pu constater par les réactifs que nous connaissons, une quantité assez notable de nitrites, et de l'ammoniaque en liberté.

Nous avons répété l'expérience plusieurs fois pendant les mois de juillet et août et voici au dosage les quantités de nitrite trouvées par litre d'eau, que nous résumons dans le tableau suivant.

MOIS	DATES	Nombre de c. c. sol. N/10 hyposulfite trouvé par 100 c. c. eau examinée	Quantité de nitrite de potassium correspon- dante par litre d'eau.
Juillet	2	centim. cubes 0,5	Grammes 0,008
—	16	0,7	0,01176
—	23	0,85	0,01439
Août	6	0,9	0,01621
—	20	1,2	0,02032

Au mois d'octobre nous avons repris ces expériences.

Première expérience. — Le 17 octobre nous avons puisé de cette eau immédiatement à la sortie de l'égout, filtré sur un double filtre, déféqué, et constaté à l'aide de notre réactif

la présence des nitrites. Le réactif de Nessler nous a accusé également la présence d'ammoniaque libre.

Le dosage des nitrites dans cette eau nous a donné comme résultat 0,0067 nitrite de potassium par litre.

Deuxième expérience. — Le même jour, c'est à dire le 17 octobre, nous avons puisé de l'eau sous le pont du chemin de fer, rive gauche du Rhône. A l'examen, cette eau filtrée et déféquée comme nous le savons, nous a accusé des traces d'ammoniaque libre et des traces de nitrites.

Au dosage nous avons trouvé 0 gr. 00338 nitrite de potassium par litre.

Troisième expérience. — Le 17 octobre, nous avons puisé de l'eau dans l'anse située en aval du pont du chemin de fer ; et après avoir opéré comme dans les essais précédents, nous avons pu constater l'absence de nitrite et l'absence d'ammoniaque libre.

Quatrième expérience. — Enfin dans une quatrième expérience, nous avons pris 250 c.c. d'eau d'égout dont nous indiquons la provenance dans la première expérience du 17 octobre, bien filtrée sur double filtre à plusieurs reprises, et très claire ; nous l'avons mise dans un flacon émeri préalablement rincé à l'acide sulfurique, lavé à l'eau distillée et stérilisé à l'étuve à 100°.

Ceci fait, nous avons placé ce flacon dans une étuve d'Arsonval à une température de 40° et laissé à demeure pendant 15 heures.

Lorsque nous avons retiré le flacon, nous avons d'abord constaté que l'eau que nous avions mise très claire, s'était troublée et qu'il s'était formé de petites stries floconneuses.

Nous avons alors déféqué cette eau par le chlorure de baryum et la soude, décanté et concentré jusqu'à réduction du volume à 15 ou 20 c.c. Après refroidissement nous avons dosé à nouveau par notre méthode les nitrites qu'elle contenait. Nous avons trouvé qu'il fallait 2 c.c. 2 solution hyposulfite de soude N/10 pour décolorer l'iode déplacé.

D'après la formule nous avons :

$2,2 \times 0,0127 \times 0,299 \times 0,447 = 0,003718$ nitrite de potassium par 250 c.c. En multipliant par quatre nous aurons la teneur par litre, soit 0 gr. 014872 nitrite de potassium.

En comparant ce résultat à celui de la première expérience, nous voyons donc, que sous l'influence prolongée d'une température de 40° les nitrites ont augmenté d'une façon considérable.

CHAPITRE III

Conclusions

De l'ensemble des faits que nous venons d'énumérer, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes.

1° Lorsque dans une liqueur qui contient des nitrites, on ajoute successivement de l'acide salicylique, de l'iodure de potassium et de l'empois d'amidon, il se développe une coloration violette due à la formation d'iodure d'amidon.

2° Nous avons fondé une nouvelle méthode de dosage de l'acide azoteux et des nitrites en général sur la relation qui existe entre le poids d'iode mis en liberté et la quantité de nitrites présents dans l'eau.

3° Pour éviter toute perturbation due aux substances étrangères dans la recherche aussi bien que dans le dosage, nous avons préconisé l'emploi du chlorure de baryum et de la soude caustique.

Nous avons reconnu que les nitrates n'apportaient aucun

trouble à la réaction des nitrites et qu'elle n'était nullement influencée par leur présence.

4° En possession du réactif précédent, nous avons étudié les causes d'apparition et de disparition des nitrites ; nous avons montré l'influence du chauffage de l'eau sur le développement des nitrites, celui des saisons et de la matière organique.

Vu .

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

CROLAS.

Vu :

POUR LE DOYEN,

L'Assesseur :

LACASSAGNE.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,

Président du Conseil de l'Université,

G. COMPAYRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

- ADRIAN. — (J. pharmacie, 6^e série, t. 5, p. 174).
- ABELOUS et GIRARD. — (Chimie minérale, Sambuc).
- CAUSSE et BELIER. — (Cours hydrologie).
- E. DRECHSEL. — (D. ch. G., t. 20, p. 1456).
- Ch. M. DEVENTER. — (D. ch. G., t. 26, p. 589).
- Ch. M. VAN DEVENTER. — (D. ch. G., t. 26, p. 932).
- H. ERDMANN. — (D. ch. G., t. 33, p. 210 ; 22 I. 1900).
- EHRESH. — (Chem. News, t. 62, p. 203).
- FRANKLAND. — (Water analysis).
- C. B. FOX. — (Mason, Examination of Water).
- FRÉSÉNIUS. — (Sutton, man. anal. chim. vol.).
- M. P. GRIESS. — (Deutsche Chemische Gessellschaft, t. 11, p. 624/
et t. 14, p. 376).
- M. L. GOBLET. — (*Revue internationale des falsifications*).
- M. L. ILOSVAY de N. ILOVA. — (B. D. chem. Ges., t. 12, p. 426).
- A. JORISSEN. — Zeitschrift für analytische chem., t. 21, p. 210).
- LEDDS. — (Sutton, man. anal. chim.).
- MALLET. — (*National Board of Health*).
- MASON. — (Examination of Water).
- M. RAPH. MELDOLA. — Deutsch chemische Gessellschaft, t. 17, p. 256.
- M. NEUMANN. — (Pöf für a Term. tud. Korlonyhor VI Potfüret, p. 69).
- M. M. E. PREUSSE et F. TIEMANN. — (Deutsche chemische Gessellschaft, t. 11, p. 627).
- PERCY SMITH. — *Chem. Centralbl.*, 1887, p. 1267).
- REICHARDT D'ÉNA. — (Guide p. anal. de l'eau).
- D' E. RIEGLER. — (Zeit. anal. chem., t. 35, p. 667 ; décembre 1896) et
Zeit anal. ch., t. 36, p. 377-378.
- S. RIEGLER. — Zeit anal. ch., t. 36, p. 306-307).
- SUTTON. — (Man. anal. chim.).

L. SPIEGEL. — (D. ch. G., t. 33, p. 639 ; 12 mars 1900) et ibid p. 639 ;
Bull. 3^e série, t. 24, p. 449.

E. SCHAEER. — D. ch. G., t. 33, p. 1232 ; 14 mai 1901).

SCHAFFER. — (Lieb. ann. ch., t. 80, p. 357).

TROMSDORFF. — (Zeits ch. f. analyt. chem., VIII, 358).

WANKLIN. — (Mason).

ROBERT WARINGTON. — (*Journal of the chemical society*, t. 39, p. 229).

MAX VOGEL. — Zeitschrift für analytische chemie, t. 21, p. 210).

C. WURSTER. — (D. ch. G., t. 19, p. 3206).

VILLIERS. — (Précis anal. quant.).

LYON

IMPRIMERIE A. STORCK ET C^e

Rue de la Méditerranée, 8
